



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 195 33 715.8  
22 Anmeldetag: 12. 9. 95  
43 Offenlegungstag: 13. 3. 97

DE 195 33 715 A 1

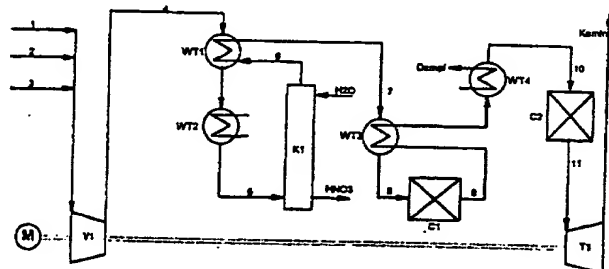
71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:  
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,  
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81679  
München

72 Erfinder:  
Fetzer, Thomas, Dr., 67346 Speyer, DE; Wagner,  
Eckhart, Dr., 67133 Maxdorf, DE; Schumacher,  
Volker, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Bürger, Gert, Dr.,  
68199 Mannheim, DE; Röth, Emil, Dipl.-Ing., 67098  
Bad Dürkheim, DE; Ruppel, Wilhelm, Dr., 67227  
Frankenthal, DE; Wistuba, Hermann, Dr., 68259  
Mannheim, DE; Otto, Bernhard, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE

54 Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, umfassend das Leiten des Gasstroms  
(A) durch eine Stufe zur Absorption der Stickstoffoxide außer  $N_2O$  in oder Umsetzung der Stickstoffoxide außer  $N_2O$  mit einem Absorptionsmittel und  
(B) durch eine Stufe zur Reduktion von  $N_2O$ ,  
sowie eine Vorrichtung dafür und deren Verwendung.



DE 195 33 715 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden wie NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O aus einem diese enthaltenden Gasstrom. Stickstoffoxide entstehen als Nebenprodukte bei vielen Prozessen, bei denen HNO<sub>3</sub> in flüssiger Phase als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Insbesondere bei der Umsetzung von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, wie z. B. bei der Umsetzung von Cyclohexanol und Cyclohexanon zu Adipinsäure, von Acetaldehyd zu Glyoxal oder von Glyoxal zu Glyoxylsäure, wie auch bei der Herstellung von Nikotinsäure und Hydroxylaminen werden beispielsweise beträchtliche Mengen an N<sub>2</sub>O neben anderen Stickstoffoxiden freigesetzt.

In einem im Jahr 1991 in der Zeitschrift Science, 251 (1991), Seite 932 veröffentlichten Artikel zeigen Thiemens und Trogler auf, daß N<sub>2</sub>O ein gewisses Schädigungspotential für die Erdatmosphäre zukommt. N<sub>2</sub>O gilt in der Stratosphäre als eine wesentliche Quelle für NO, welches wiederum wesentlichen Einfluß auf den Abbau von Ozon in der Stratosphäre hat. Zudem gilt N<sub>2</sub>O als Treibhausgas, wobei das Erderwärmungspotential von N<sub>2</sub>O etwa 290 mal größer sein soll als das von CO<sub>2</sub>.

In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl von Druckschriften veröffentlicht, die sich mit der Verminderung der durch anthropogene Tätigkeiten bedingten N<sub>2</sub>O-Emissionen beschäftigen.

In einer Vielzahl von Patenten werden Katalysatoren zur Reduktion bzw. Zersetzung von N<sub>2</sub>O beschrieben, beispielsweise in der DE 43 01 470, DE 42 24 881, DE 41 28 629, WO93/15824, EP 625369, WO94/27709, US 5,171,553.

In der US 5 200 162 ist beschrieben, daß die exotherme Reaktion bei der Zersetzung von N<sub>2</sub>O zu Stickstoff und Sauerstoff zu einer Vielzahl von Verfahrensschwierigkeiten führen kann, die mit hohen Verfahrenstemperaturen verbunden sind. Ein Verfahren zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O in einem Gasstrom ist beschrieben, wobei ein N<sub>2</sub>O-haltiger Gasstrom unter N<sub>2</sub>O-Zersetzungsbedingungen mit einem Katalysator zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O in Stickstoff und Sauerstoff in Kontakt gebracht wird, wobei ein Anteil des Auslaßgases, dessen Gehalt an N<sub>2</sub>O vermindert ist, zunächst gekühlt wird und dann in die N<sub>2</sub>O-Zersetzungszone zurückgeführt wird. Es wird beschrieben, daß bei N<sub>2</sub>O-haltigen Abfallgasströmen, die zusätzlich NO<sub>x</sub> enthalten, es oft sehr wünschenswert ist, den Gasstrom vorzubehandeln, um NO<sub>x</sub> zu entfernen vor der N<sub>2</sub>O-Zersetzungszone durch selektive Reduktion von NO<sub>x</sub> mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff.

In "Abatement of N<sub>2</sub>O-emissions produced in the adipic acid industry," Environmental Progress, Band 13, Nr. 2, Mai 1994, Seiten 134–137 beschreiben Reimer, Slaten, Seapan, Lower und Tomlinson ein Boilergasverbrennungssystem (boiler gas reburn system), das mit selektiver nichtkatalytischer Reduktion (selective non-catalytic reduction, SNCR) gekoppelt ist zur Zerstörung von N<sub>2</sub>O. Ein Flußschema zur katalytischen Zersetzung von N<sub>2</sub>O ist gezeigt, in dem eine Stufe mit einem N<sub>2</sub>O-Zersetzungskatalysator gekoppelt ist mit einer Stufe mit einem NO<sub>x</sub>-Verminderungs-SCR-Katalysator.

In Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A17, 1991, Seiten 293–339 ist die Herstellung HNO<sub>3</sub> durch Verbrennung von Ammoniak und Absorption der Verbrennungsprodukte in Wasser beschrieben. Nicht selektive katalytische Reduktionsver-

fahren (non selective catalytic reduction, NSCR) und selektive katalytische Reduktionsverfahren (selective catalytic reduction, SCR) können zur Behandlung der Abfallgase aus dem Verfahren zur HNO<sub>3</sub>-Herstellung eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, der sowohl größere Mengen an N<sub>2</sub>O als auch an anderen Stickstoffoxiden aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, wobei Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) gewonnen werden soll.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, wobei das Verfahren unter einfachen Verfahrensbedingungen durchzuführen ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Vorrichtung für die vorstehend genannten Verfahren.

Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst gemäß den in den Patentansprüchen beanspruchten Verfahren und Vorrichtungen.

Der Ausdruck "Stickstoffoxide", wie er in der Beschreibung und den Patentansprüchen verwendet wird, bezeichnet die Oxide des Stickstoffs, insbesondere Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O), Stickstoffmonoxid (NO), Distickstofftrioxid (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Distickstoffpentoxid (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Stickstoffperoxid (NO<sub>3</sub>).

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus Gasströmen, wie sie beispielsweise als Abgasströme bei Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, Salpetersäure, Hydroxylaminderivaten, Caprolactam oder bei Verfahren zur Verbrennung stickstoffhaltiger Materialien anfallen.

Bei den vorstehend erwähnten Verfahren wie auch bei anderen Verfahren zur Oxidation organischer Verbindungen mit Salpetersäure entstehen Stickstoffoxide enthaltende Reaktionsprodukte. So entsteht bei der Herstellung von Adipinsäure durch Oxidation eines Cyclohexanon/Cyclohexanol-Gemisches ein Abgas mit beispielsweise folgender Zusammensetzung:

NO<sub>2</sub> 20 Vol.-%  
N<sub>2</sub>O 23 Vol.-%  
O<sub>2</sub> 10 Vol.-%  
CO + CO<sub>2</sub> 2 Vol.-%  
N<sub>2</sub> + Ar 45 Vol.-%.

Erfindungsgemäß erfolgt die Entfernung von Stickstoffoxiden, wie sie beispielsweise in der vorstehenden Zusammensetzung enthalten sind, durch Leiten des Gasstroms

A) durch eine Stufe zur Absorption der Stickstoffoxide außer N<sub>2</sub>O in oder Umsetzung der Stickstoffoxide außer N<sub>2</sub>O mit einem Absorptionsmittel und  
B) durch eine Stufe zur Reduktion von N<sub>2</sub>O.

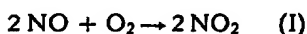
Vorzugsweise wird der Gasstrom zuerst durch Stufe A und dann durch Stufe B geleitet.

Die Absorption der Stickstoffoxide außer  $N_2O$  in einem Absorptionsmittel bzw. die Umsetzung der Stickstoffoxide außer  $N_2O$  mit einem Absorptionsmittel kann mit beliebigen geeigneten Absorptionsmitteln erfolgen. Bevorzugt wird Wasser als Absorptionsmittel verwendet, wobei die Absorption vorzugsweise in Gegenwart von freiem Sauerstoff erfolgt und die Stickstoffoxide außer  $N_2O$  vorzugsweise zu  $HNO_3$  umgesetzt werden.

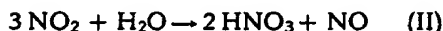
Dabei wird beispielsweise Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert und Stickstoffdioxid in Wasser absorbiert zur Bildung von  $HNO_3$ . Ein solches Verfahren ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A17, 1991, Seiten 293—339.

Das Verfahren zur Umsetzung zu Salpetersäure kann durch zwei exotherme Reaktionsschritte charakterisiert werden:

Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Luftsauerstoff zu Stickstoffdioxid nach:



Absorption von Stickstoffdioxid in Wasser und Reaktion nach:



Die Reaktionen werden durch hohe Drücke und tiefe Temperaturen begünstigt. Vorzugsweise werden Drücke von mindestens 3 bar angewendet, vorzugsweise 3 bis 12 bar, besonders bevorzugt 5 bis 10 bar.

Die Gaseingangstemperatur beim Eintritt in Stufe A beträgt vorzugsweise 10 bis  $100^\circ C$ , besonders bevorzugt  $20-60^\circ C$ , insbesondere 30 bis  $40^\circ C$ .

Die aus der Oxidation von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen resultierenden Gasströme enthalten oft  $NO_2$  in einer Konzentration von mehr als 1 Vol.-%, so daß das  $NO_2$  nicht als Verunreinigung, sondern als Wertstoff angesehen werden kann und deshalb durch Umsetzung mit Wasser zu Salpetersäure überführt werden kann.

Die Umsetzung kann in Absorptionskolonnen erfolgen, wie sie beispielsweise in Ullmann, a.a.O., beschrieben sind.

Die bei der exothermen Umsetzung entstehende Wärme kann zur Erzeugung von Prozeßdampf genutzt werden und/oder zur Aufheizung der Stickstoffoxide enthaltenden Gasströme, beispielsweise in einem Gas-/Gas-Wärmetauscher.

### Stufe B

Stufe B ist eine Stufe zur Reduktion von  $N_2O$ .

Die Reduktion von  $N_2O$  kann durch thermische Zersetzung und/oder durch katalytische Reduktion erfolgen. Die Reduktion kann adiabatisch oder isotherm durchgeführt werden.

Die Entfernung des  $N_2O$  kann beispielsweise heterogenkatalytisch auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Bei der adiabatischen Reaktionsführung, bei der die durch die Exothermie der Zersetzungsreaktion freiwerdende Wärmemenge zur Aufheizung des Katalysatorbettes genutzt wird, beträgt die Gaseingangstemperatur beim Eintritt in Stufe B  $300-600^\circ C$ , vorzugsweise  $400-570^\circ C$ , besonders bevorzugt  $430-550^\circ C$ , insbesondere  $450-500^\circ C$ . Die Gaseingangstemperatur kann von der Aktivität des Katalysators abhängen.

Um die thermische Bildung von  $NO_x$  zu minimieren und den verwendeten Katalysator vor Zerstörung durch zu hohe Temperaturen (durch Sinterung) zu schützen, sollte die Temperatur des Gasstroms am Austritt aus dem Reaktor (Stufe B)  $800^\circ C$  nicht wesentlich überschreiten. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Konzentration von  $N_2O$  im Gasstrom nicht mehr als 15 Vol.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 14 Vol.-%, insbesondere 1 bis 13 Vol.-% beträgt.

Diese verminderte  $N_2O$ -Konzentration kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß ein im wesentlichen  $N_2O$ -freier Gasstrom vor der Stufe B dem Gasstrom zugemischt wird. Das Zumischen kann auch vor der Stufe A erfolgen, sofern der Gasstrom zuerst durch Stufe A geleitet wird. Als im wesentlichen  $N_2O$ -freier Gasstrom kann der die Stufe B verlassende oder, wie nachstehend ausgeführt, ggf. der die Stufe C verlassende Gasstrom und/oder ein freien Sauerstoff enthaltender Gasstrom verwendet werden.

Die  $N_2O$ -Entfernung kann auch isotherm durchgeführt werden. Dies ist beispielsweise in einem Rohrbündelreaktor mit Salzbad- oder mit Metallbadkühlung möglich. Dieser Prozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gasstroms beim Austritt aus dem Reaktor (Stufe B) der Temperatur des Salzbad- bzw. Metallbades entspricht und die Salz- bzw. Metallschmelze die durch die  $N_2O$ -Zersetzungsreaktion freiwerdende Wärmemenge aufnimmt. Die Salzbad- bzw. Metallbadtemperatur beträgt dabei vorzugsweise  $400-650^\circ C$  oder entspricht der Temperatur der adiabatischen Reaktionsführung. Der Gasstrom kann entweder vor der Stufe B durch einen Wärmetauscher; wie einen Gas/Gas-Wärmetauscher oder direkt im Salzbad- bzw. Metallbadreaktor der Stufe B aufgeheizt werden.

Außerdem ist die Entfernung von  $N_2O$  (Zersetzung) in einer Wirbelschicht möglich.

### Katalysatoren

Für die  $N_2O$ -Entfernung durch katalytische Zersetzung sind beispielsweise die in den DE 43 01 470, DE 42 24 881, DE 41 28 629, WO 93/15824, EP 625369, WO 94/27709, US 5,171,553 beschriebenen Katalysatoren geeignet. Geeignete Katalysatoren können beispielsweise aus  $CuO$ ,  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  bestehen oder zusätzlich Ag enthalten. Es können Katalysatoren mit Ag als aktiver Komponente, aufgebracht auf einen gamma- $Al_2O_3$ -Träger. Weitere Beispiele für verwendbare Katalysatoren sind solche mit  $CoO$  und/oder  $NiO$  auf einem  $ZrO_2$ -Träger. Der Einsatz von zeolithischen Katalysatoren, beispielsweise Mordeniten, die in der  $H^+$ - oder  $NH_4^+$ -Form vorliegen und gegebenenfalls mit V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu und/oder Bi ausgetauscht sind, ist ebenfalls möglich.

Weiterhin geeignet sind Katalysatoren, die aus Zeolithen mit einem  $SiO_2/Al_2O_3$ -Verhältnis von mindestens 550 bestehen, z. B. beta-Zeolith, ZSM-5, 4-Zeolith, Mordenit oder Chabazit, und in der Ha- oder  $NH_4^+$ -Form vorliegen und gegebenenfalls mit Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetallen oder Elementen der seltenen Erde ausgetauscht sind, wobei Kobalt als besonders geeignet bevorzugt sein kann.

Ebenfalls verwendbar sind Katalysatoren auf Zeolith-Basis, die beispielsweise mit Cu, Co, Rh, Pd oder Ir ausgetauscht sind.

Andere Katalysatoren, die die Reduktion bzw. Zersetzung von  $N_2O$  erlauben, sind ebenfalls verwendbar.

Neben der katalytischen Reduktion bzw. Zersetzung von  $N_2O$  ist auch die thermische Zersetzung möglich, beispielsweise in einem Regenerativ-Wärmetauscher (Thermoreaktor).

### Stufe C

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Gasstrom nach den Stufen A und B durch eine Stufe C zur Reduktion von Stickoxiden außer  $N_2O$  geleitet werden.

Bei der Zersetzung von  $N_2O$  in Stufe B können unter Umständen Stickstoffoxide  $NO_x$  gebildet werden. Diese gebildeten Stickstoffoxide, sowie noch verbliebenen Reste an  $N_2O$  und den anderen Stickstoffoxiden können vorzugsweise in der Stufe C entfernt werden.

Stufe C dient der Reduktion von Stickstoffoxiden außer  $N_2O$ .

Der Gasstrom kann in Stufe C beispielsweise mittels der selektiven katalytischen Reduktion (selective catalytic reduction, SCR) umgesetzt werden. Dabei werden die Stickstoffoxide mit Ammoniak als Reduktionsmittel an Katalysatoren umgesetzt. Beispielsweise könne DE-NOX-Katalysatoren verwendet werden. Die Stickstoffoxide werden dabei zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

Ebenfalls als Stufe C verwendbar ist eine Stufe zur nicht selektiven Reduktion (non selective catalytic reduction, NSCR) mit Katalysatoren. Dabei werden Kohlenwasserstoffe zur Reduktion der Stickstoffoxide verwendet und Katalysatoren, die Edelmetalle enthalten.

SCR- und NSCR-Verfahren sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology; a.a.O., beschrieben.

Als Katalysatoren in diesem Verfahren können beliebige geeignete Katalysatoren eingesetzt werden. Beispielsweise können Katalysatoren für nicht-selektive Reduktionsverfahren auf Platin, Vanadiumpentoxid, Eisenoxid oder Titan basieren. Bei der selektiven katalytischen Reduktion können beispielsweise Katalysatoren mit einem Gehalt an Edelmetallen, wie Pt, Rh, Ru, Pd und/oder Metallen der Eisengruppe, wie Fe, Co, Ni verwendet werden. Außerdem können beispielsweise Vanadiumpentoxid, Wolframoxid oder Molybdänoxid verwendet werden. Ein weiterer geeigneter Katalysator ist Vanadiumpentoxid auf einem Aluminiumoxid-Träger.

Beim nicht selektiven Reduktionsverfahren können geeignete Kohlenwasserstoffe, wie Erdgas, Propan, Butan, Naphtha, aber auch Wasserstoff verwendet werden.

Die Temperatur des Gasstroms beim Eintritt in Stufe C kann beispielsweise 150–500°C betragen, vorzugsweise 200–350°C, besonders bevorzugt 260–300°C.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die Umsetzungen der Stufen A, B und ggf. C vorzugsweise auf einer Druckstufe durchgeführt werden können. Das bedeutet, daß der Druck des Gasstroms zwischen den einzelnen Stufen nicht zusätzlich wesentlich erhöht oder vermindert wird. Der Druck beträgt mindestens 3 bar, vorzugsweise 3 bis 12 bar, besonders bevorzugt 5 bis 10 bar.

Die Stufen A, B, und ggf. C können somit in einem integrierten Druckapparat angeordnet werden, der aus den zwei bzw. drei Reaktoren besteht, d. h. als eine integrierte Einheit, in der der Gasstrom vor dem Eintritt in eine der Stufen auf den Ausgangsdruck gebracht wird, beispielsweise durch Verdichten, und zwischen den einzelnen Stufen keine weiteren Vorrichtungen vorgesehen sind, mit denen der Druck des Gasstroms wesentlich erhöht oder vermindert wird. Beim Leiten des Gas-

stroms durch die Stufen kann der Druck im Gas variieren in Abhängigkeit der verwendeten Stufen. Vorzugsweise wird darüber hinaus der Druck des Gasstroms jedoch nicht verändert. Nach dem Auslaß der letzten Stufe kann der Gasstrom auf Atmosphärendruck gebracht werden, beispielsweise mittels einer Entspannungsturbine.

Die Möglichkeit, das Gesamtverfahren bei einem Druckniveau auszuführen, ermöglicht eine einfache Verfahrensführung und einen vereinfachten Aufbau der gesamten Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden. Die Verfahrensführung kann hierdurch sehr vereinfacht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Gasstrom durch die Stufen A, B, C in dieser Reihenfolge geleitet, vor dem Eintritt in Stufe A mit Luft und/oder einem die Stufe B oder C verlassenden Gasstrom gemischt, so daß der Gehalt an  $N_2O$  nicht mehr als 15 Vol.-% beträgt, und auf einen Druck von 3 bis 5 bar und eine Temperatur von 30–40°C gebracht,

der Gasstrom in Stufe A in einer Absorptionskolonne im Gegenstrom mit Wasser in Berührung gebracht zur Bildung von  $HNO_3$  und die gebildete  $HNO_3$  am Sumpf der Kolonne entnommen,

sodann der verbleibende Gasstrom auf eine Temperatur von 450–500°C gebracht und in Stufe B in einem Festbett mit einem Katalysator zur katalytischen Reduktion von  $N_2O$  in Berührung gebracht,

der verbleibende Gasstrom sodann auf eine Temperatur von 260–300°C gebracht und in Stufe C einer selektiven katalytischen Reduktion mit  $NH_3$  unterworfen.

Die in den einzelnen Stufen freiwerdende Reaktionswärme kann zur Erzeugung von Dampf und mechanischer Antriebsenergie genutzt werden. Beispielsweise kann der Gasstrom vor Stufe A mit einem Verdichter (V1) auf einen Druck von 3 bis 5 bar gebracht werden und nach Stufe C mittels einer Expansionsturbine (T1) auf Umgebungsdruck gebracht werden, wobei die in der Expansionsturbine (T1) freiwerdende Energie, ggf. zusammen mit weiterer Energie (M), wie sie beispielsweise durch einen Motor bereitgestellt werden kann, dem Verdichter (V1) zugeführt werden.

Die in den einzelnen Reaktionsstufen freiwerdende Energie kann auch zum Vorwärmen des Gasstroms verwendet werden.

Beispielsweise kann der Gasstrom vor dem Eintritt in Stufe A in einem Wärmetauscher (WT1) mit dem aus Stufe A austretenden Gasstrom gekühlt werden. Ebenso kann der Gasstrom vor dem Eintritt in Stufe B in einem Wärmetauscher (WT3) mit dem aus Stufe B austretenden Gasstrom erwärmt werden. Zudem kann der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT1) vor dem Eintritt in Stufe A mit einem weiteren Wärmetauscher (WT2) zusätzlich weiter abgekühlt werden auf die gewünschte Temperatur. Weiterhin kann der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT3) vor dem Eintritt in Stufe C mit einem Wärmetauscher (WT4) zusätzlich weiter abgekühlt werden.

Die Erfindung betrifft neben dem Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenen Gasstrom auch eine Vorrichtung für dieses Verfahren. Die Vorrichtung umfaßt die vorstehend beschriebenen Stufen A, B und vorzugsweise die vorstehend beschriebenen Stufen A, B, C, in dieser Reihenfolge.

Die einzelnen Stufen sind dabei vorzugsweise derart mit geeigneten Leitungen verbunden, daß der Gasstrom nacheinander durch die Stufen geleitet werden kann.

Vorzugsweise weist die Vorrichtung zum Entfernen

von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom vor der ersten Stufen einer Vorrichtung auf, mit der der Gasstrom auf einen gewünschten Druck gebracht werden kann, und keine weiteren Vorrichtungen zur zusätzlichen wesentlichen Erhöhung oder Verminderung des Drucks des Gasstroms zwischen den einzelnen Stufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Vorrichtung die wie vorstehend beschriebenen Verdichter (V1) und Expansionsturbine (T1) auf, sowie einen Motor (M), wie vorstehend beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung weist diese die wie vorstehend beschrieben angeordneten Wärmetauscher (WT1) und (WT3) auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung weist diese die wie vorstehend beschrieben angeordneten Wärmetauscher (WT2) und (WT4) auf.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom. Dabei umfaßt der Stickstoffoxide enthaltende Gasstrom vorzugsweise einen Abgasstrom aus Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, Salpetersäure, Hydroxylaminderivaten oder Caprolactam, oder aus Verfahren zur Verbrennung stickstoffhaltiger Materialien.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung der wie vorstehend beschriebenen Vorrichtung zur Herstellung von  $\text{HNO}_3$ .

Nachstehend ist eine bevorzugte Vorrichtung gemäß der Erfindung sowie ein bevorzugtes Verfahren gemäß der Erfindung beschrieben mit Hinblick auf die Zeichnung, die schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung darstellt.

Folgende Bezugszeichen sind in der Zeichnung aufgeführt:

K1: Absorptionskolonne (Stufe A)  
C1:  $\text{N}_2\text{O}$ -Spaltreaktor (Stufe B)  
C2: Reaktor zur katalytischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion (Stufe C)  
WT1: Wärmetauscher 1  
WT2: Wärmetauscher 2  
WT3: Wärmetauscher 3  
WT4: Wärmetauscher 4  
V1: Verdichter  
T1: Expansionsturbine  
M: Motor.

Die Ziffern beschreiben die einzelnen Gasströme.

#### Beispiel

In einer gemäß der beiliegenden Zeichnung aufgebauten Vorrichtung werden Stickstoffoxide enthaltende Prozeß- bzw. Abgase (Leitung 1) über Leitung 2 mit Luft und/oder über Leitung 3 mit  $\text{N}_2\text{O}$ -armen oder  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -haltigen Abgasen vermischt. Durch das Zumischen von Luft und  $\text{N}_2\text{O}$ -armem oder -freiem Gas bzw. Abgas wird die Temperaturerhöhung der adiabatisch betriebenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung im nachfolgenden Reaktor C1 auf 250–325°C begrenzt. Darüber hinaus wird durch Zugabe von Luft die Oxidation von  $\text{NO}$  nach vorstehend aufgeführter Gleichung (I) und somit die Bildung von Salpetersäure nach Gleichung (II), in der Absorptionskolonne K1 unterstützt. Durch die Zugabe von  $\text{NO}$ - und/oder  $\text{NO}_2$ -haltigen Gasen kann die Produktion von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) in der Absorptionskolonne K1 zusätzlich erhöht werden. In einer bevor-

zugten Ausführungsform können über Leitung 3 Prozeßgase aus Ammoniakoxidaionsreaktoren eingespeist werden.

Das Gasgemisch (der Stickstoffoxide enthaltende Gasstrom) wird sodann mittels des Verdichters (V) verdichtet. Durch den damit erhöhten Druck des Gasgemisches wird die Effektivität der nachfolgenden Absorptionskolonne K1 (Stufe A) des  $\text{N}_2\text{O}$ -Spaltreaktors C1 (Stufe B) und des Reaktors zur katalytischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion C2 (Stufe C) in einer bevorzugten Ausführungsform beträchtlich gesteigert. Durch die freiwerdende Verdichtungswärme und die simultan ablaufende Oxidation des  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  erhöht sich die Temperatur des Gasstroms in Leitung 4 auf 250–350°C. Der Gasstrom wird in einem Gas/Gas-Wärmetauscher (WT1) mit kaltem Gasstrom aus der Absorption und anschließend im Wärmetauscher (Kühler) (WT2) mit einem geeigneten Kühlmedium wie Luft oder Kühlwasser auf 30–40°C abgekühlt.

Die  $\text{NO}_2$ -Absorption und Reaktion mit Wasser zu Salpetersäure wird in der nachfolgenden Absorptionskolonne K1 (Stufe A) durchgeführt, bei der der Gasstrom und das Absorptionsmittel über geeignete Einbauten im Gegenstrom geführt werden und die entstehende Salpetersäure am Sumpf der Kolonne abgezogen wird.

Der von der Hauptmenge des  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  befreite Gasstrom (Leitung 6) wird anschließend in einem Gas/Gas-Wärmetauscher (WT1) auf 200–300°C (Leitung 7) und im nachfolgenden Gas/Gas-Wärmetauscher (WT3) auf 450–500°C (Leitung 8) aufgewärmt. Die Entfernung des  $\text{N}_2\text{O}$  erfolgt im Reaktor C1 (Stufe B), wobei die Temperatur auf 700–825°C steigt (Leitung 9). Der Gasstrom wird sodann im Gas/Gas-Wärmetauscher (WT3) und anschließend im Dampferzeuger (Wärmetauscher WT4) auf 260–300°C abgekühlt (Leitung 10). Sodann wird der Gasstrom im Reaktor C2 (Stufe C) durch katalytische Reduktion von verbliebenen Stickstoffoxidspuren befreit. Bei  $\text{NO}_x$ -Gehalten im Abgas von 1000 ppm beträgt die adiabate Temperaturerhöhung ca. 5–10°C. Der Gasstrom wird sodann über Leitung 11 mit einer Temperatur von 265–310°C einer Expansionsturbine (T1) zugeführt, in der er auf Atmosphärendruck entspannt wird und mit ca. 100°C über Leitung 12 in die Atmosphäre abgegeben wird.

Die in der Turbine (T1) erzeugte Antriebsenergie kann über eine gemeinsame Welle zum Antrieb des Verdichters (V1) genutzt werden. Die fehlende Antriebsenergie wird dann über einen zusätzlichen Motor (M) aufgebracht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, umfassend das Leiten des Gasstroms

(A) durch eine Stufe zur Absorption der Stickstoffoxide außer  $\text{N}_2\text{O}$  in einem Absorptionsmittel, oder Umsetzung der Stickstoffoxide außer  $\text{N}_2\text{O}$  mit einem Absorptionsmittel und  
(B) durch eine Stufe zur Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$ .

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gasstrom zuerst durch Stufe A und dann durch Stufe B geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Stufe A als Absorptionsmittel Wasser verwendet wird und die Stickstoffoxide außer  $\text{N}_2\text{O}$ , gegebenenfalls in Gegenwart von freiem Sauerstoff, zu  $\text{HNO}_3$  um-

gesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in Stufe B die Reduktion von  $N_2O$  durch thermische Zersetzung und/oder durch katalytische Reduktion erfolgt. 5
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Reduktion adiabatisch oder isotherm durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gasstrom nach den Stufen A und B durch eine Stufe C zur Reduktion von Stickstoffoxiden außer  $N_2O$  geführt wird. 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei in Stufe C die Reduktion durch selektive katalytische Reduktion (SCR) oder nicht selektive katalytische Reduktion (NSCR) durchgeführt wird. 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Druck des Gasstroms zwischen den einzelnen Stufen nicht zusätzlich wesentlich erhöht oder vermindert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Druck beim Eintritt in die erste Stufe mindestens 3 bar, vorzugsweise 3–12 bar, insbesondere 5–10 bar, beträgt. 20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei bei katalytischer Reduktion von  $N_2O$  in Stufe B) der Gasstrom beim Eintritt in Stufe B) einen  $N_2O$ -Gehalt von nicht mehr als 15 Vol.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Vol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 14 Vol.-%, vorzugsweise 1 bis 13 Vol.-% aufweist. 25
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die  $N_2O$ -Konzentration des Gasstroms durch Zumischen eines im wesentlichen  $N_2O$ -freien Gasstromes vor der Stufe B eingestellt wird. 30
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Zumischen vor Stufe A erfolgt, sofern der Gasstrom durch Stufe A geleitet wird, und/oder wobei als im wesentlichen  $N_2O$ -freier Gasstrom der die Stufe B oder gegebenenfalls Stufe C verlassende Gasstrom und/oder ein freien Sauerstoff enthaltender Gasstrom verwendet wird. 35
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Temperatur des Gasstroms beim Eintritt in Stufe A 10–100°C, vorzugsweise 20–60°C, vorzugsweise 30–40°C, beim Eintritt in Stufe B 300–600°C, vorzugsweise 400–570°C, vorzugsweise 430–550°C, vorzugsweise 450–500°C und gegebenenfalls beim Eintritt in Stufe C 150–500°C, vorzugsweise 200–350°C, vorzugsweise 260–300°C beträgt. 40
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, wobei der Gasstrom durch die Stufen A, B, C in dieser Reihenfolge geleitet wird, vor dem Eintritt in Stufe A mit Luft und/oder einem die Stufe B oder C verlassenden Gasstrom gemischt wird, so daß der Gehalt an  $N_2O$  nicht mehr als 15 Vol.-% beträgt, und auf einen Druck von 3 bis 5 bar und eine Temperatur von 30–40°C gebracht wird, 45
- der Gasstrom in Stufe A in einer Absorptionskolonne im Gegenstrom mit Wasser in Berührung gebracht wird zur Bildung von  $HNO_3$  und die gebildete  $HNO_3$  am Sumpf der Kolonne entnommen wird, 50
- sodann der verbleibende Gasstrom auf eine Temperatur von 450–500°C gebracht wird und in Stufe B in einem Festbett mit einem Katalysator zur katalytischen Reduktion von  $N_2O$  in Berührung gebracht wird, 55

der verbleibende Gasstrom sodann auf eine Temperatur von 260–300°C gebracht wird und in Stufe C einer selektiven katalytischen Reduktion mit  $NH_3$  unterworfen wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Gasstrom vor Stufe A mit einem Verdichter (V1) auf einen Druck von 3 bis 5 bar gebracht wird und nach Stufe C mittels einer Expansionsturbine (T1) auf Umgebungsdruck gebracht wird und die in der Expansionsturbine (T1) freiwerdende Energie, gegebenenfalls zusammen mit weiterer Energie (M), dem Verdichter (V1) zugeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, wobei der Gasstrom vor dem Eintritt in Stufe A in einem Wärmetauscher (WT1) mit dem aus Stufe A austretenden Gasstrom gekühlt wird und vor dem Eintritt in Stufe B in einem Wärmetauscher (WT3) mit dem aus Stufe B austretenden Gasstrom erwärmt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT1) vor dem Eintritt in Stufe A) mit einem Wärmetauscher (WT2) zusätzlich weiter abgekühlt wird und der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT3) vor dem Eintritt in Stufe C mit einem Wärmetauscher (WT4) zusätzlich weiter abgekühlt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei der Stickstoffoxide enthaltende Gasstrom einen Abgasstrom umfaßt aus Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, Salpetersäure, Hydroxylaminderivaten, oder Caprolactam, oder aus Verfahren zur Verbrennung stickstoffhaltiger Materialien.
19. Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, umfassend
  - (a) eine Absorptionseinheit zur Absorption der Stickstoffoxide außer  $N_2O$  in einem Absorptionsmittel oder zur Umsetzung der Stickstoffoxide außer  $N_2O$  mit einem Absorptionsmittel
  - (b) eine Reduktionseinheit zur Reduktion von  $N_2O$  und gegebenenfalls
  - (c) eine Reduktionseinheit zur Reduktion von Stickstoffoxiden außer  $N_2O$ .
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, mit Einheiten a, b und gegebenenfalls c gemäß einem der auf Stufen A, B und gegebenenfalls C gerichteten Ansprüche.
21. Vorrichtung nach Anspruch 20, weiterhin umfassend die Vorrichtungen gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17.
22. Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 19, 20 oder 21 zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, vorzugsweise einem Gasstrom gemäß Anspruch 18.
23. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von  $HNO_3$ .

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Abbildung 1

